

学校编码: 10384

分类号密级

学号: 19820130154251

厦门大学

博 士 学 位 论 文

基于表面等离激元共振的金属/半导体复合纳米结构的  
特性调控

**Fabrication and Applications of Metal/Semiconductor  
Nanostructure Based on Manipulation of Surface Plasmon  
Resonance**

何 绪

指导教师姓名: 李 静 教授

专 业 名 称: 微电子学与固体电子学

论文提交日期:

论文答辩时间:

学位授予日期:

答辩委员会主席:

评阅人:

2015 年 12 月

# 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

# 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（        ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于  
年    月    日解密，解密后适用上述授权。

（        ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年    月    日

厦门大学博硕士论文摘要库

## 摘要

近年来,随着纳米技术的飞速发展,材料在纳米尺度上的特殊性质引起了人们的重视。其中,金属纳米材料由于其独特的表面等离子激元共振 (Surface plasmon resonance, SPR) 特性,成为了一个重要的研究方向。表面等离子激元共振特性主要表现为散射增强和局域电磁场增强。其中,前者可以应用于太阳能电池中,通过散射提高光在器件中的传播长度,进而提高电池的效率。后者则通过金属纳米颗粒与光的相互作用,可增强其周围特定区域的电磁场 (hot spots), 提高吸附分子的拉曼信号,在表面增强拉曼散射 (surface enhanced Raman scattering, SERS) 领域有着极其重要的应用;同时,金属材料吸收光能所形成的热电子,当半导体接触时,可跃过肖特基势垒转移到半导体导带上,提高半导体的光催化活性。相对于一维结构,三维结构有着较大的比表面积,当应用于金属纳米结构的修饰时,可有效改善 SERS 以及各种光化学过程的性能。纯粹的金属三维结构成本高昂,而 ZnO、TiO<sub>2</sub> 等半导体材料,具有储量丰富、价格低廉、无毒害等优点,则可通过不同的制备工艺获得较大比表面积的三维结构。本论文中,通过巧妙的结构设计,采用聚苯乙烯 (Polystyrene, PS) 纳米球自组装、反应离子刻蚀、溶液生长法、薄膜沉积、退火处理等操作简便、成本低廉的工艺技术,制备了各种三维金属/半导体复合纳米结构。一方面借助于半导体材料所构建的具有较大比表面积的三维结构,容纳更多金属纳米颗粒的修饰,实现高密度热点的构建,以提高其 SERS 增强;另一方面,借助金属纳米颗粒的局域表面等离子激元作用对可见光场的有效调控,提高复合结构的光化学过程效率。

**关键词:** 表面等离子激元共振; 半导体材料; 金属纳米结构; 表面增强拉曼散射; 光化学过程。

## Abstract

In recent years, with the rapid development of nanotechnology, the unique properties in nanostructures have attracted much attention both in structure fabrication and applications. Among them, metal nanostructures, especially in noble metals, due to its unique surface plasmon resonance (SPR) property, have become an important research topic. It is well known that the SPR effect can efficiently induce the enhancements of both scattering in far field and localized electromagnetic field in near field. Owing to the enhancing scattering, the optical length in the solar cells with the decoration of metal nanostructures can be increased, resulting in the improved efficiency in solar cells. While, the strong enhanced localized electromagnetic field around the metal nanoparticle (NP) can improve the Raman signal of the absorbed molecules, which is beneficial for the application in the surface-enhanced Raman scattering (SERS); Additionally, the hot electrons generated by the interaction between light and metal NPs can be transferred to the conduction band of semiconductor by overcoming the Schottky barriers at the interface between the metal NP and semiconductor, which would efficiently boost some opto-chemical processes within the composite. Compared to the one-dimensional (1D) nanostructure, the 3D nanostructure with controlled hierarchical morphologies can expand the arrangement of metal NP in 3D configuration, which would be helpful to improve the performance of SERS, light degradation, water splitting processes and so on. Due to the high cost and complexity in fabrication for 3D metal nanostructures, some wide bandgap semiconductors, e.g. ZnO or TiO<sub>2</sub>, with excellent properties, such as nature abundance, low cost and so on, have been alternatively produced in various morphologies and dimensions used as the support structure to configure novel metal/semiconductor nanostructures. In this thesis, 3D metal/semiconductor composite nanostructures are fabricated by the feasible and low cost method consisting nanosphere lithography, reactive ion etching, solution processes, deposition and annealing. The large specific surface area of 3D semiconductor nanostructure with more

metal NP decoration can generate the high density of hot spots, which would effectively improve the SERS enhancement. Also, by controlling the SPR frequency of noble metal NP ranging from ultraviolet to visible, the photo conversion efficiency in composite nanostructure would be consequently enhanced.

**Keywords:** surface plasmon resonance; metal nanostructure; semiconductor materials; surface-enhanced Raman scattering; photochemistry.

厦门大学博硕士论文摘要库



# 目录

第一章 绪论.....	1
1.1 引言 .....	1
1.2 表面等离子激元共振特性简介 .....	3
1.3 局域表面等离子激元共振在 SERS 检测方面的应用 .....	5
1.4 局域表面等离子激元共振在能源领域的应用 .....	9
1.5 论文结构 .....	13
参考文献 .....	14
第二章 金属/半导体复合结构的可控制备与性能表征 .....	20
2.1 金属/半导体复合阵列结构的可控制备 .....	20
2.2 金属/半导体复合结构的性能表征 .....	29
2.3 FDTD 仿真手段探讨 SERS 增强机理 .....	36
2.4 本章小结 .....	37
参考文献 .....	38
第三章 多热点修饰海胆状 Ag/ZnO 复合结构的高灵敏度 SERS 检测....	41
3.1 Ag 纳米颗粒/海胆状 ZnO 空壳阵列结构的可控制备与性能表征 .....	42
3.2 Ag 纳米颗粒/海胆状 ZnO 空壳阵列的高灵敏度 SERS 探测 .....	48
3.3 基于电荷转移与热点修饰的 SERS 增强机理探讨 .....	55
3.4 本章小结 .....	58
参考文献 .....	59
第四章 可循环使用 Ag/TiO <sub>2</sub> 网状复合结构 SERS 衬底构建 .....	63
4.1 Ag 纳米颗粒/TiO <sub>2</sub> 网状结构的可控制备与形貌特征 .....	64
4.2 Ag 纳米颗粒/TiO <sub>2</sub> 网状结构的 SERS 特性研究及其机理探讨 .....	68
4.3 基于能带理论与电荷转移模型的光催化降解特性研究 .....	74

4.4 本章小结 .....	78
参考文献 .....	79
<b>第五章 火柴状 Au/TiO<sub>2</sub> 复合结构的光水解效率提升及机理研究.....</b>	<b>82</b>
5.1 火柴状 Au-TiO <sub>2</sub> 复合纳米结构的可控制备 .....	83
5.2 TiO <sub>2</sub> 空壳结构修饰的纳米棒阵列结构的光水解效率提升 .....	85
5.3 Au 的可控修饰对于 TiO <sub>2</sub> 纳米棒阵列结构光水解效率的提升影响 .....	90
5.4 火柴状 Au/TiO <sub>2</sub> 复合结构的光水解效率提升 .....	95
5.5 本章小结 .....	99
参考文献 .....	99
<b>第六章 总结与展望 .....</b>	<b>103</b>
<b>附录博士期间发表的论文 .....</b>	<b>105</b>
<b>致谢 .....</b>	<b>107</b>

# Contents

<b>Chapter 1 Introduction.....</b>	<b>1</b>
1.1 Introduction.....	1
1.2 Surface plasmon resonance.....	2
1.3 Applications of localized surface plasmon resonance in SERS .....	5
1.4 Applications of localized surface plasmon resonance in energy conversion .....	9
1.5 Thesis structure.....	13
References.....	14
<b>Chapter 2 Controllable preparation and properties characterization of metal/semiconductor nanostructure .....</b>	<b>20</b>
2.1 Controllable preparation of metal/semiconductor nanostructures .....	20
2.2 Properties characterization of metal/semiconductor nanostructures.....	29
2.3 SERS enhancement mechanism researching by FDTD method .....	36
2.4 Summary .....	37
References.....	38
<b>Chapter 3 Multi-hot spot configuration urchin-like Ag/ZnO composite nanostructure for highly sensitive SERS.....</b>	<b>41</b>
3.1 Fabrication and characterization of urchin-like Ag NP/ZnO HNS arrays .....	42
3.2 highly sensitive SERS of urchin-like Ag NP/ZnO HNS arrays .....	48
3.3 SERS enhancement mechanism researching .....	55
3.4 Summary .....	58
References.....	59
<b>Chapter 4 Ag/TiO<sub>2</sub> net compositer nanostructure as a recyclable SERS substrate.....</b>	<b>63</b>
4.1 Fabrication and characterizations of Ag NP/TiO <sub>2</sub> net arrays .....	64

4.2 SERS properties and mechanism of Ag NP/TiO <sub>2</sub> net arrays.....	68
4.3 Photocatalytic property and mechanism of Ag NP/TiO <sub>2</sub> net arrays.....	74
4.4 Summary .....	78
References.....	79
<b>Chapter 5 The improving water splitting efficiency and mechanism of matchstick Au/TiO<sub>2</sub> composite arrays .....</b>	<b>82</b>
5.1 Controllable preparation of matchstick Au/TiO <sub>2</sub> composite arrays.....	83
5.2 TiO <sub>2</sub> HNS modification improve the efficiency of water splitting.....	85
5.3 Controllable preparation of Au improve the efficiency of water splitting.....	90
5.4 The enhanced water splitting efficiency of matchstick Au/TiO <sub>2</sub> arrays.....	95
5.5 Summary .....	99
References.....	99
<b>Chapter 6 Conclusions and prospects .....</b>	<b>103</b>
<b>Appendix .....</b>	<b>105</b>
<b>Acknowledgments .....</b>	<b>107</b>

# 第一章 绪论

## 1.1 引言

近年来，随着纳米技术的飞速发展，纳米尺度元件的成功制备，基于金属纳米结构的表面等离子激元共振（surface plasmon resonance, SPR）特性的研究，受到了越来越多的人的重视。通过对表面等离子激元共振特性新机理、新现象的不断挖掘，等离子激元光子学这一新兴学科逐渐形成<sup>[1]</sup>，并且向能源<sup>[2]</sup>、物理<sup>[3]</sup>、化学检测<sup>[4]</sup>、生物科学<sup>[5]</sup>等方面迅速渗透，形成了多学科交叉的研究领域。图 1.1 简单介绍了表面等离子激元在相关领域的应用。

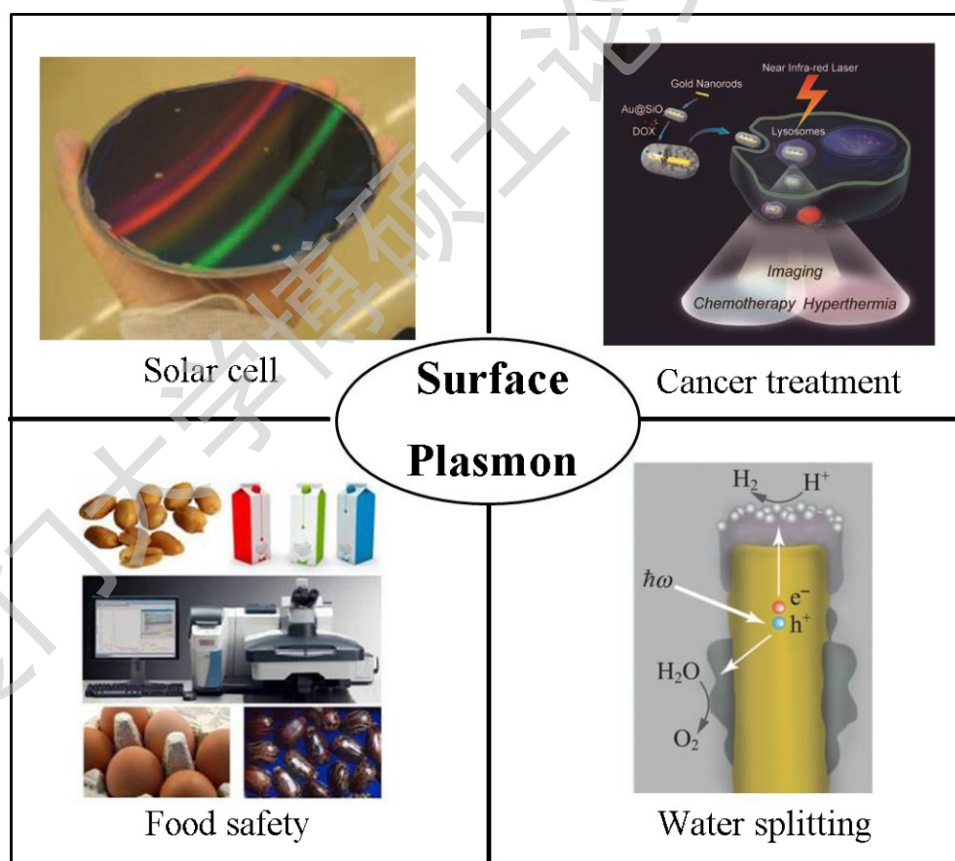


图 1.1 表面等离子激元在增强太阳能电池转换效率、生物医学、食品安全、以及增强光水解效率等领域的应用，图片引自文献<sup>[6-9]</sup>。

通常来说,表面等离激元共振特性是指,当光波(电磁波)入射到金属与介质界面时,金属表面自由电子会随着外界电磁场发生集体震荡,并当其震荡频率与入射光波的频率一致时,发生共振。在共振条件下,入射光的能量被转化为金属表面自由电子的集体振动能,这些自由电子被称为热电子<sup>[10]</sup>,这时,入射光能量被局域在金属表面并诱导电磁场增强<sup>[11]</sup>。这种增强可以用来提升拉曼信号,应用在基于表面等离子体增强的表面增强拉曼散射(Surface enhanced Raman scattering, SERS)探测上<sup>[12]</sup>;也可以通过金属颗粒将光局域在金属表面,用于改善太阳能电池的转换效率<sup>[13]</sup>;还可以将金属与半导体材料接触,通过热电子效应,使电子跃过势垒跃迁到半导体导带上,以此来扩展半导体材料的光效应范围<sup>[14]</sup>。如图 1.2 所示,由于表面等离激元共振特性是金属表面自由电子与入射波之间的相互作用,金属的材料、尺寸、形状、间距、介电环境以及表面形貌等,均对金属表面自由电子的共振频率及其光场调控能力有一定的影响<sup>[6,15-17]</sup>。因此,合理的设计、制备不同的金属纳米结构及其介电环境,可以实现对不同频率的入射光的调控,并获得更高的电磁场增强。

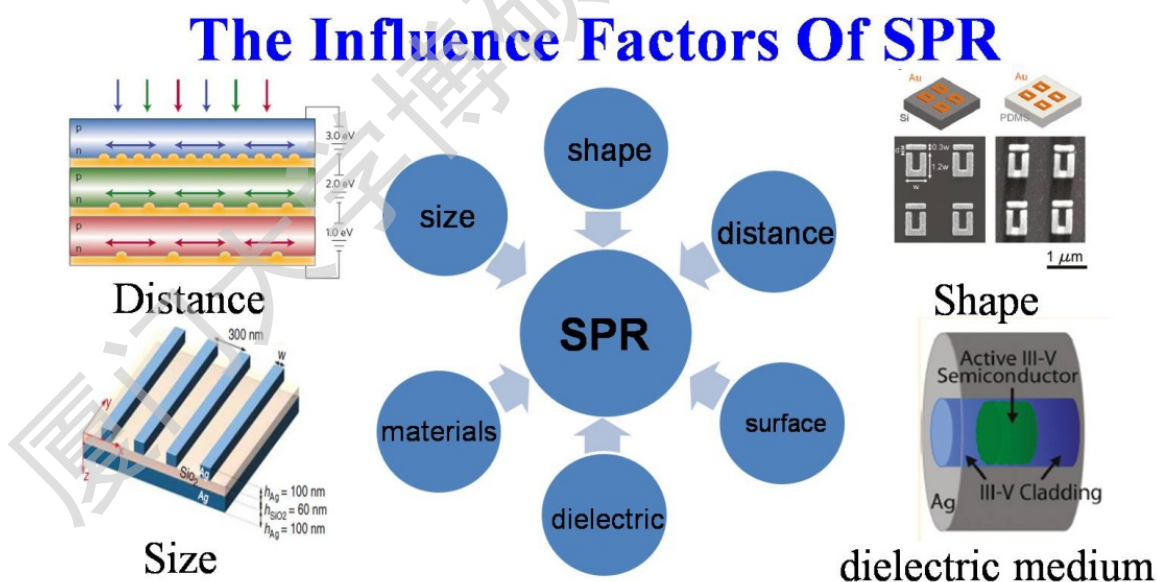


图 1.2 表面等离激元共振特性的影响因素, 包括金属材料的材质、尺寸、形状、间距、表面形貌及介电环境等<sup>[6,15-17]</sup>。

## 1.2 表面等离子激元共振特性简介

表面等离子激元是一种非辐射场<sup>[18]</sup>,是由入射光子和金属表面自由电子相互作用而形成的,在这种相互作用下,外界光场能量被转换为集体电子的振动能,实现了对入射光场的捕获。根据其表现形式的不同,具体又可以分为表面等离子极化激元 (surface plasmonpolariton, SPP) 和局域表面等离子激元 (localized surface plasmon, LSP) 这两种<sup>[19]</sup>。

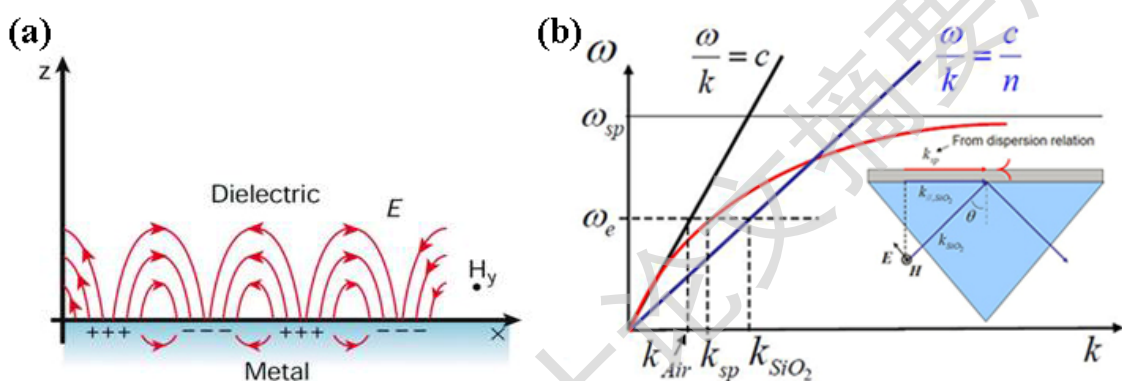


图 1.3 (a) SPP 模式表面等离子激元原理图; (b) 通过棱镜耦合满足波矢匹配从而在金属空气接触面激发 SPP 效应, 图片引自文献<sup>[20]</sup>。

如图 1.3a 所示, SPP 模式, 通常发生在金属薄膜与介质的接触面上, 产生的电磁波沿着接触面传播。由于横电偏振 (transverse electric, TE) 的入射光的电场只有  $z$  方向分量, 因此无法激发 SPP。只有当入射波为横磁偏振 (transverse magnetic, TM) 时, 才能有效激发 SPP<sup>[21]</sup>。另外, 为了顺利的激发 SPP, 还需要满足波矢匹配, 如图 1.3b 所示, 只有当光从介质层 (如二氧化硅) 一侧入射时才能满足波矢匹配, 从而激发 SPP。一般情况下, 由于其色散曲线总在光曲线的右侧, 无法使用平面光波直接激发 SPP, 常需采用特殊的结构来激发, 如通过棱镜耦合、光栅耦合、强聚焦光束耦合、波导模耦合、远场激发及近场激发等<sup>[22]</sup>。综上所述, SPP 的激发比较困难, 不仅需要满足合适的入射角度和偏振方向, 还需要引入特殊的结构来进行波矢补偿。

如图 1.4a 所示, 将金属制备为纳米颗粒形状, 在入射光的照射下, 金属表面自由电子会发生集体震荡, 即发生 LSP 效应。在特定的波长下, 自由电子的集体振荡与激

发其的入射电磁场发生共振，称为 LSP 共振。当 LSP 被激发时，可以把入射电磁场的能量局域在金属表面，产生热电子，在金属表面形成很强的电场，实现对光的捕获，如图 1.4b。与 SPP 相比，LSP 的激发并不需要有特定的入射角以及偏振方向，只要入射光频率与金属表面自由电子共振频率相匹配即可，并且通过制备不同的结构，包括选择不同金属材料、尺寸、介电环境等，可以实现对不同频率范围的光吸收或散射，如图 1.4c。这些优点使得 LSP 在应用上比 SPP 来的简单，将在能源、化学检测、生物传感器、食品安全等领域发挥重要的作用。在本章中，将重点对本论文中涉及到的 LSP 在表面增强拉曼散射以及能源领域上应用的研究背景、原理以及研究现状和问题等方面进行介绍。

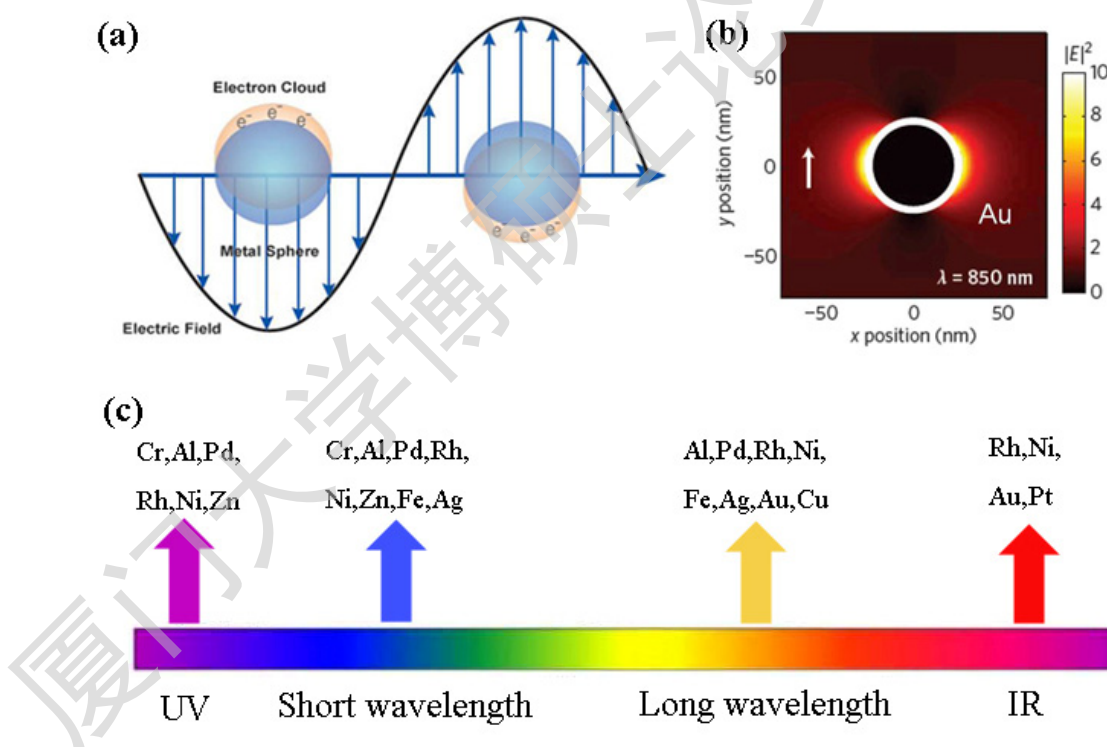


图 1.4 (a) LSP 模式表面等离子激元原理图; (b) FDTD 模拟的 850 nm 入射光照射下金纳米颗粒 (直径为 25 nm) 表面激发的 LSP 局域电场分布; (c) 不同金属材料可实现的对各种波长入射光的响应

[23]。



Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.